

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

POROVNÁNÍ METOD PRO STANOVENÍ SULFIDOVÝCH ANIONTŮ

Comparison of methods for sulphide determination

Bakalářská práce
studijního oboru Klinická a toxikologická analýza

Praha 2010

Magda Zlámalová

- Název práce: Porovnání metod pro stanovení sulfidových aniontů
- Anotace: Práce se věnuje stanovení sulfidových aniontů v roztoku vhodnými metodami a jejich následnému porovnání z hlediska přesnosti, finančních a časových nároků. Ke stanovení sulfidových aniontů byly vybrány argentometrická titrace, jodometrická titrace a titrace hexakynoželezitanem draselným. Jako modelové vzorky byly použity bezvodý sulfid sodný a hydratovaný sulfid sodný. Z finančního i časového hlediska byla nevýhodnější titrace hexakynoželezitanem draselným a nejméně výhodná byla jodometrická titrace. Přesnost použitých metod stanovení závisela na kvalitě použitého vzorku. Při stanovení sulfidových aniontů ve vzorku bezvodého sulfidu sodného byla nejméně přesná jodometrie, přesnost argentometrie a titrace hexakynoželezitanem byla srovnatelná. Při stanovení vzorku hydratovaného sulfidu sodného byla nejpřesnější titrace hexakynoželezitanem draselným a nejméně přesná byla argentometrie.
- Klíčová slova: sulfidové anionty, odměrná stanovení, jodometrie, argentometrie
- Title: Comparison of methods for sulphide determination
- Annotation: The aim of this work is determination of sulphides in a solution by suitable methods and its subsequent comparison from a point of view to the precision, financial and time demands. Iodometric titration, argentometric titration, and potassium ferricyanide titration were chosen for the determination of sulphides in the solution. Anhydrous sodium sulphide and sodium sulphide hydrate were used as model samples. From the point of view to financial and time demands the most advantageous method was potassium ferricyanide titration and the least advantageous method was iodometric titration. The precision of used methods was dependent on type of used sample. Iodometry was the least precise determination of sulphides in the sample of anhydrous sodium sulphide; the precision of argentometry and potassium ferricyanide titration was comparable. Potassium ferricyanide titration was the most precise determination of sulphides in the sample of sodium sulfide hydrate; the least precise determination was argentometry.
- Key words: sulphides, volumetric determination, iodometry, argentometry

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Karla Nesměráka, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 28. května 2010.

Poděkování

Ráda bych poděkovala především mému školiteli, RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D. za odbornou pomoc a cenné rady, jež mi poskytoval během vypracovávání této bakalářské práce. Dále děkuji Mgr. Věře Hudské za pomoc při vyhledávání informačních zdrojů. Děkuji rovněž své mamince a sourozencům za veškerou podporu a pomoc, které se mi od nich dostává.

Obsah

1	Úvod, teoretická část	6
1.1	Cíl bakalářské práce	6
1.2	Sulfan	6
1.2.1	Chemické vlastnosti sulfanu	6
1.2.2	Toxické účinky sulfanu	7
1.2.3	Výskyt a využití sulfanu	8
1.2.4	Výroba sulfanu a jeho příprava v laboratoři	9
1.3	Sulfid sodný	10
1.3.1	Chemické vlastnosti sulfidu sodného	10
1.3.2	Výskyt a využití sulfidu sodného	11
1.3.3	Výroba sulfidu sodného	11
1.4	Přehled metod stanovení sulfidových aniontů	12
1.5	Principy vybraných metod stanovení sulfidových aniontů	14
1.5.1	Argentometrická titrace	14
1.5.2	Jodometrická titrace	15
1.5.3	Titrace hexakynoželezitanem draselným	15
2	Experimentální část	17
2.1	Vzorky	17
2.2	Použité chemikálie	17
2.3	Vybrané metody stanovení a zpracování dat	17
2.3.1	Argentometrická titrace	17
2.3.2	Jodometrická titrace	18
2.3.3	Titrace hexakynoželezitanem draselným	20
2.3.4	Statistické zpracování získaných výsledků	21
3	Výsledky	22
3.1	Argentometrické stanovení	22
3.2	Jodometrické stanovení	23
3.3	Stanovení titrací hexakynoželezitanem draselným	24
3.4	Diskuze	26
4	Závěr	28
	Literatura	29

1 ÚVOD, TEORETICKÁ ČÁST

1.1 CÍL BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

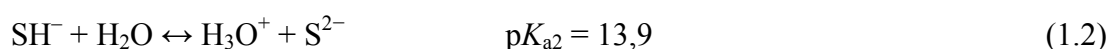
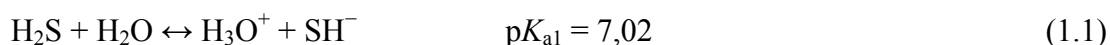
Cílem této bakalářské práce je porovnání vybraných analytických metod stanovení sulfidových aniontů a to z hlediska přesnosti, časové a finanční náročnosti. Jako modelový vzorek byl v této práci použit sulfid sodný.

1.2 SULFAN

1.2.1 Chemické vlastnosti sulfanu

Sulfan (sirovodík, hydrogensulfid), CASN [7783-06-4] je bezbarvý plyn nasládlé chuti, charakteristický svým nepříjemným zápachem, často přirovnávaným k zápa-
chu zkažených vajec. Dolní práh vnímatelnosti zápachu se pohybuje mezi 0,5 ppb a 0,3 ppm [1]. Ovšem při koncentraci mezi 50–150 ppm způsobuje znecitlivění čichového nervu, intenzita zápachu je tedy naprosto nevhodným indikátorem koncentrace sulfanu v okolní atmosféře. Tento plyn je vysoce hořlavý a reaktivní, při zastoupení 4–45 % [2] z celkového objemu tvoří se vzduchem výbušnou směs. Na vzduchu hoří modrým plamenem za vzniku vody a oxidu siřičitého, při omezeném přístupu vzduchu vznikají voda a síra.

V kyselých i v alkalických vodných roztocích je sulfan rozpustný, nasycený roztok (tzv. sirovodíková voda) má při 25 °C a atmosférickém tlaku koncentraci přibližně 0,1 mol dm⁻³. Sulfan je slabou kyselinou disociující ve vodných roztocích dle rovnic [3]:



V kyselých roztocích vykazuje sulfan redukční účinky, stáním na vzduchu se z jeho roztoků pomalu vylučuje koloidní síra. Sulfan je také rozpustný v alkoholech, etheru, glycerolu, benzínu, petroleji, sirouhlíku a acetonu.

Další molekulární, termochemické a fyzikální vlastnosti sulfanu jsou uvedeny v tabulce 1.1.

Tab. 1.1 Vybrané molekulové, termochemické a fyzikální vlastnosti sulfanu [2]

vazebný úhel H–S–H	92,1°
délka vazby	133,5 pm
energie vazby	347 kJ mol ⁻¹
molární hmotnost	34,08 g mol ⁻¹
hustota (<i>s</i> ; -85,6 °C)	1,12 g cm ⁻³
hustota (<i>l</i> ; -85,6 °C)	0,993 g cm ⁻³
bod varu	-60,33 °C
bod tání	-85,49 °C
kritická teplota	-60,3 °C
kritický tlak	100,4 kPa
viskozita (-82 °C)	0,547 mPa s
relativní permitivita (-78 °C)	8,99
elektrická vodivost (-78 °C)	3,7 10 ⁻¹¹ S cm ⁻¹
standardní molární slučovací teplo (<i>g</i>)	-20,6 kJ mol ⁻¹
standardní molární slučovací Gibbsova energie	-33,6 kJ mol ⁻¹
absolutní entropie	205,7 J K ⁻¹ mol ⁻¹

1.2.2 Toxické účinky sulfanu

Sulfan je vysoce toxický [4], při dostatečně vysoké koncentraci (700 ppm) může během krátké doby způsobit smrt. Nejčastějším způsobem intoxikace a zároveň i významnou příčinou zdravotních komplikací a úmrtí je inhalace. Méně časté jsou případy intoxikace požitím nebo kontaktem sulfanu s kůží. Mezi zaznamenané toxické účinky krátkodobé expozice sulfanu patří podrážděnost, bolesti hlavy, nevolnost, závratě, zvracení, podráždění očí, respirační potíže, plicní edém, cyanóza, ataxie (porucha koordinace pohybů), bolest na hrudi, tachykardie, bradykardie, kolaps, koma a smrt. Závažnost stavu exponované osoby závisí mimo jiné na době expozice a koncentraci sirovodíku. Nově přibývající účinky při dosažení příslušných rozmezí koncentrací při akutní expozici jsou stručně uvedeny v tabulce 1.2.

Tab. 1.2 Účinky krátkodobé expozice sulfanu v závislosti na jeho koncentraci

koncentrace H ₂ S	nové účinky přicházející s danou koncentrací H ₂ S
≥ 0,1 ppm	podráždění očí
≥ 10 ppm	podráždění, bolest očí, slzení, přecitlivělost na světlo
≥ 20 ppm	bolest hlavy, nechutenství, závrať
≥ 50 ppm	svalová únava
≥ 300 ppm	svalové křeče, nízký krevní tlak, bezvědomí (po 20 minutách)
≥ 500 ppm	bezvědomí, poruchy respirace, smrt (po 30–60 minutách)
≥ 700 ppm	paralýza respiračního systému, smrt po několika sekundách

Chronická expozice, popřípadě vystavení vyšším koncentracím sulfanu může vést i k trvalým poškozením neuropsychologického nebo neurobehaviorálního charakteru (poruchy psychiky či chování způsobené poškozením nervové soustavy). Typické jsou únava, bolesti hlavy, poruchy spánku, chování či paměti, podrážděnost až emocionální poruchy, nechutenství, s tím spojená ztráta na váze, arytmie, plicní neprůchodnost, nervové poškození, vzácně demence.

Sulfan není karcinogenní ani mutagenní (podle Amesova testu), ovšem byla prokázána schopnost potenciace mutagenity peroxidu vodíku. Byla zaznamenána souvislost expozice sulfanu na pracovišti se zvýšeným výskytem spontánních potratů.

1.2.3 Výskyt a využití sulfanu

Sulfan se běžně vyskytuje v přírodě a životním prostředí. Je součástí ropy, zemního plynu, sopečných plynů, některých přírodních sirných pramenů, ale i odpadních vod a plynů vznikajících rozkladem síru obsahujícího organického materiálu (skládky, kanalizace) působením anaerobních bakterií. Je vedlejším produktem řady průmyslových procesů jako například výroby celofánu, papíru, pigmentů, umělých hnojiv, viskóзовého hedvábí a bílého cukru. Významně je spojen s ropným a báňským průmyslem, největším zdrojem sulfidu je purifikace zemního plynu a důlních plynů. Průměrná koncentrace sulfanu v atmosféře se pohybuje kolem 0,05 ppb.

Sulfan je jedním z primárních zdrojů elementární síry, je využíván k výrobě sulfidu sodného a dalších anorganických sulfidů. Jako vedlejší produkt různých výrob je často přeměňován na kyselinu sírovou. Dále se sulfan užívá v metalurgii při

výrobě niklu, mědi či kobaltu z příslušných nerostů ve formě jejich sulfidů. Při odstraňování těžkých a toxických kovů jako například arsenu v chemickém, potravinářském a farmaceutickém průmyslu se využívá jeho schopnosti srážet kationty některých kovů z roztoku.

1.2.4 Výroba sulfanu a jeho příprava v laboratoři

Ve velkých množstvích je sulfan vyráběn několika způsoby [5]. Jedním z nich je rafinace surové nafty, ta může obsahovat různé množství sulfanu v rozmezí 0,05–5 % a to hlavně v lehkých a středně těžkých frakcích, dále vzniká při čištění zemního plynu či průmyslových plynů z uhlí či ropy. Jiným způsobem výroby je reakce methanu se sírou v plynném skupenství, kterou vzniká sirouhlík, z něj následně hydrolýzou sulfan:



V laboratoři může být sulfan jednoduše připraven působením zředěné kyseliny chlorovodíkové, či sírové na sulfid železnatý, nebo zinečnatý v Kippově přístroji [3]:



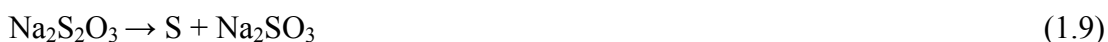
Pokud se při přípravě vychází z technického sulfidu železnatého, bývá vznikající sulfan znečištěn zejména arsanem, oxidem uhličitým a oxidem siřičitým. Velmi čistý sulfan lze připravit reakcí síry s některými organickými sloučeninami, například parafínem, za zvýšené teploty; nutná je přítomnost pórovité látky jako je například nepolévaný porcelán. Naprosto čistý sulfan lze připravit přímou syntézou vodíku a síry při teplotě 600 °C a přítomnosti katalyzátoru, jako je bauxit nebo molybdenan kobaltnatý:



1.3 SULFID SODNÝ

1.3.1 Chemické vlastnosti sulfidu sodného

Sulfid sodný (sírnik sodný), CASN [1313-82-2] je bezbarvá krystalická látka, která na světle a vzduchu postupně žloutne až hnědne, neboť vlivem vzdušného kyslíku a vlhkosti vzniká thiosíran sodný, který dále disproportionuje na síru a siřičitan sodný:



Při styku krystalů sulfidu sodného se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým se uvolňuje sulfan:



Unikající sulfan je zodpovědný za charakteristický zápach, toxické účinky, hořlavost a výbušnost. Další fyzikální a termochemické vlastnosti sulfidu sodného shrnuje tabulka 1.3.

Tabulka 1.3 Vybrané fyzikální a termochemické vlastnosti sulfidu sodného

molární hmotnost	78,045 g mol ⁻¹
hustota (20 °C)	1,856 g cm ⁻³
bod tání	920 °C
standardní molární slučovací teplo (g)	-373,2 kJ mol ⁻¹
standardní molární slučovací Gibbsova energie	-357,8 kJ mol ⁻¹
absolutní entropie	77,4 J K ⁻¹ mol ⁻¹

Sulfid sodný je velmi dobře rozpustný ve vodě ($18,6 \text{ g cm}^{-1}$ při 20°C), vodný roztok je silně alkalický:



Roztok sulfidu sodného urychluje korozi některých kovů, sráží soli kovů z roztoku v podobě příslušných sulfidů. Sulfid sodný je dále slabě rozpustný v alkoholu a nerozpustný v etheru.

Sulfid sodný krystalizuje obvykle ve formě hydrátů $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CASN [1313-83-3]) a $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CASN [1313-84-4]).

1.3.2 Výskyt a využití sulfidu sodného

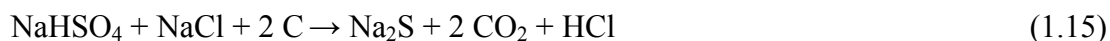
Sulfid sodný je významně využíván v textilním průmyslu při výrobě viskóзовého hedvábí, organických sirných barviv a v koželužství jako depilační činidlo. Své využití má v tiskařském a fotografickém průmyslu, dále při výrobě papíru, celulózy, gumy, konzervantů a čisticích prostředků. Je užíván jako flotační činidlo při úpravě rud i jako redukční činidlo při organických syntézách. Jeho schopnosti srážet ionty některých těžkých kovů z roztoku ve formě sulfidů je využíváno při odstraňování těchto kovů z odpadních vod a roztoků určených k dalšímu užití [6].

1.3.3 Výroba sulfidu sodného

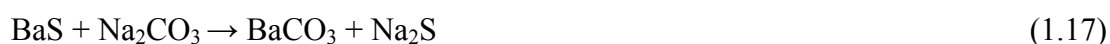
Nejstarší metodou výroby je karbotermická redukce síranu sodného při $700\text{--}1250^\circ\text{C}$ (cit. [7, 8]) podle rovnic:



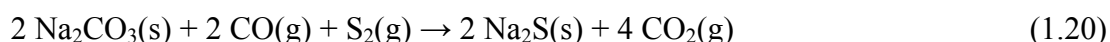
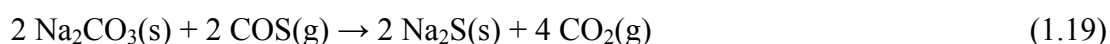
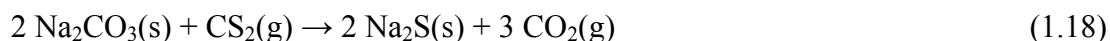
Reakcí hydrogensíranu sodného s chloridem sodným a uhlím při teplotě 950°C s následnou krystalizací z vodného roztoku produktu je získán hydratovaný sulfid sodný [9]:



Kvůli zvyšujícím se nárokům na čistotu vyrobeného sulfidu sodného a na ochranu životního prostředí se od těchto způsobů výroby posupně ustoupilo. Místo nich je sulfid sodný získáván například jako vedlejší produkt výroby uhličitanu barnatého. Sulfid barnatý je připraven redukcí barytu uhlíkem při asi 1100 °C, popř. methanem při 800–1000 °C a dále redukován uhličitanem sodným [10]:



Pentahydrát sulfidu sodného se vyrábí sulfidizací uhličitanu sodného [8]:



Čistý sulfid sodný se vyrábí také přímou syntézou sodíku a síry v prostředí bezvodého kapalného amoniaku [9]. Velmi čistý (až 98 % hm.) sulfid sodný se vyrábí dehydratací $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ za zvýšené teploty (120–160 °C) a sníženého tlaku (4–10 kPa) v inertní atmosféře (např. dusíku) [11]. Dehydratací nonahydrátu sulfidu sodného kyselinou sírovou při 15 °C, poté při 30 °C a následně zahřátím na 700 °C v prostředí vodíku vzniká sulfid sodný o čistotě 99,5–99,8 % v podobě bílých či narůžovělých zrněk [12].

1.4 PŘEHLED METOD STANOVENÍ SULFIDOVÝCH ANIONTŮ

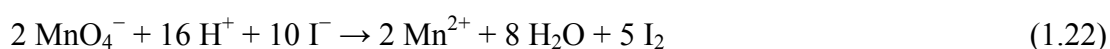
Sulfan a sulfidové anionty je možno stanovit za použití mnoha různých metod [13]. Gravimetricky lze sulfan stanovit po jeho oxidaci přes sraženinu síranu barnatého nebo po vysrážení sulfidových iontů přes sulfid olovnatý nebo měďnatý.

Nejpoužívanějším redoxním odměrným stanovením sulfidových aniontů je nepřímá jodometrická titrace, další redoxní titrací je například titrace

hexakynoželezitanem. Sulfidové anionty lze v neutrálním či alkalickém prostředí oxidovat přebytkem odměrného roztoku manganistanu draselného [14], přičemž manganistan se redukuje na oxid manganičitý podle rovnice



Zbylý manganistan se po okyselení a přidavku jodidu draselného redukuje na manganaté ionty. Přidaný jodid se oxiduje na jod, který je stanoven titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného na škrob do trvalého odbarvení



Z metod srážecích titrací je nejčastěji uplatňována argentometrická titrace, další srážecí titrace využívá srážení sulfidových aniontů síranem zinečnatým, jejich průběh je sledován potenciometricky. Merkurimetrické stanovení sulfanu využívá výhodné selektivní reakce sulfidových aniontů s (2-karboxyfenyl)(hydroxy)rtutí za použití thiofluoresceinu, dithizonu či nitroprusidu sodného jako indikátorů.

Při komplexometrických titracích, zpravidla nepřímých, jsou roztokem EDTA zpětně titrovány kationty nespotřebovaného srážecího činidla, případně je ztitrována samotná odfiltrovaná sraženina. Bermejo a Margalet [15] po vysrážení sulfidů roztokem chloristanu měďnatého vzniklou sraženinu sulfidu měďnatého odfiltrovali a po rozpuštění stanovili sulfidové anionty titrací odměrným roztokem EDTA. Naopak je možné po srážení dusičnanem kademnatým a odfiltrování sraženiny sulfidu kademnatého titrovat zbytek nezreagovaných kademnatých kationtů odměrným roztokem EDTA za použití xylenolové oranž [14]. Podobně postupovali i Balabanoff a Soto [16], po vysrážení sulfidových aniontů přebytkem octanu zinečnatého a odfiltrování sraženiny sulfidu zinečnatého titrovali zbylé zinečnaté ionty roztokem EDTA v prostředí hydroxidu sodného s použitím eriochromčerní T jako indikátoru.

Spektrofotometrická stanovení sulfidových aniontů jsou založena na mnoha chromogenních reakcích. Methylenová modř, vznikající reakcí sulfidových aniontů s *N,N*-dimethyl-*p*-fenylendiaminem v přítomnosti železitých kationtů, umožňuje prakticky specifické spektrofotometrické stanovení stopových množství sulfidových

aniontů. Pro dosažení maximálního možného vybarvení roztoku je doporučeno udržovat stálou teplotu 20 ± 2 °C. Při dodržení optimální teploty 20 °C je kompletního vybarvení dosaženo za 15 minut. Touto metodou je možno stanovit koncentrace s v rozsahu $0,1\text{--}20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ [17]. Obdobně se ke spektrofotometrickému stanovení využívá i vzniku Lauthovy violeti, molybdenové modři a dalších chromogenních činidel. Množství sulfidů může být stanoveno nepřímo přes polarografické stanovení nadbytku srážecího činidla. Rychlé stanovení umožňuje plynová chromatografie sulfanu, pro tyto účely se používá tepelně vodivostní detektor. Podrobnější principy vybraných metod jsou vysvětleny v následujících pododdílech.

1.5 PRINCIPY VYBRANÝCH METOD STANOVENÍ SULFIDOVÝCH ANIONTŮ

1.5.1 Argentometrická titrace

Argentometrická titrace využívá jako titrační činidlo odměrný roztok dusičnanu stříbrného. Reakcí sulfidového aniontu s dusičnanem stříbrným vzniká černá málo rozpustná sraženina sulfidu stříbrného, který se svým součinem rozpustnosti ($pK_s = 49,20$) patří mezi nejméně rozpustné soli anorganických kyselin. V zásaditém prostředí probíhá reakce stechiometricky dle rovnice:



Vizuálních indikátorů bodu ekvivalence nelze v tomto případě využít, proto je používána především potenciometrická indikace [18] místo finančně náročnější sulfidové iontové selektivní elektrody je možné i použití stříbrné indikační elektrody a merkurosulfátové referentní elektrody. Analyzovaný roztok sulfidů je titrován malými přídávky dusičnanu stříbrného a je odečítána hodnota potenciálu $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$. Hodnota potenciálu indikační stříbrné elektrody je funkcí rovnovážné molární koncentrace stříbrných kationtů v roztoku.

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{f}} + 0,059 \log [\text{Ag}^+] \quad (1.24)$$

kde $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ je potenciál stříbrné indikační elektrody, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\text{f}}$ je formální redoxní potenciál páru Ag^+/Ag a $[\text{Ag}^+]$ je rovnovážná koncentrace stříbrných iontů v roztoku.

V literatuře je popsána i metoda při níž je titrační činidlo (stříbrné kationty) generováno coulometricky [19].

1.5.2 Jodometrická titrace

Jelikož přímá titrace sulfidových aniontů jodem neposkytuje správné výsledky, je k jejich stanovení používáno nepřímé jodometrické titrace. Pro zabránění úniku sulfanu z roztoku jsou sulfidové anionty vysráženy pomocí chloridu kademnatého:



Odfiltrovaná sraženina, resp. její sulfidové anionty jsou následně v kyselém prostředí oxidovány přebytkem jodu o známém objemu:



Nspotřebovaný jod je zpětně titrován odměrným roztokem thiosíranu do slabě žlutého zabarvení, po následném přidání škrobu jako indikátoru až do stálého odbarvení roztoku. Koncentrace sulfidových aniontů v roztoku se zjistí přes objem spotřebovaného jodu, tedy rozdíl jodu přidaného a jodu ztitrovaného thiosíranem.

1.5.3 Titrace hexakynoželezitanem draselným

Metoda je založená na oxidaci sulfidových aniontů na síru působením hexakynoželezitanu v alkalickém prostředí [14]. Při nevhodném pH by mohly být sulfidy oxidovány až na sírany, tomu se zabrání provedením titrace v prostředí Schwarzenbachova pufru o $\text{pH} = 9,4$. Pak oxidace na síru probíhá stechiometricky podle reakce



Bod ekvivalence je sledován pomocí barevného indikátoru jímž je cihlově červený dimethylglyoximát železnatý. Roztok pufru a indikátoru je před přidáním vzorku sulfidů probubláván argonem, aby byl odstraněn kyslík, jenž by stanovení rušil. Po přidání vzorku se sulfidovými anionty roztok zružoví. Titruje se až do nenávratného vymizení růžového zabarvení.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 VZORKY

Vzorek I byl bezvodý sulfid sodný, čistoty p.a. od firmy PENTA v podobě suchých nažloutlých šupinek. Výrobce uváděný obsah sulfidu sodného je 60,0–62,0 %.

Vzorek II byl hydrát sulfidu sodného p.a. od společnosti Lachema, heterogenní směs bílých krystalů a roztoku hydrátů sulfidu sodného, výrobce obsah neuvádí.

2.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE

Amoniak vodný roztok min. 25% (Lach-Ner, ČR); dimethylglyoxim p.a. (Merck, ČR); dusičnan stříbrný p.a. (Lachema, ČR); ethanol denaturovaný (Lachema, ČR); hemipentahydrát chloridu kademnatého p.a. (Lachema, ČR); hexakynoželezitan draselný p.a. (Lachema, ČR); hydrát sulfidu sodného p.a. (Lachema, ČR); hydroxid sodný p.a. (Penta, ČR); chlorid amonný p.a. (Lachema, ČR); jod p.a. (Lachema, ČR); kyselina chlorovodíková 35% p.a. (Lach-Ner, ČR); pentahydrát síranu železnatého p.a. (Lachema, ČR); sulfid sodný bezvodý (Penta, ČR), thiosíran sodný p.a. (Lachema, ČR).

2.3 VYBRANÉ METODY STANOVENÍ A ZPRACOVÁNÍ DAT

2.3.1 Argentometrická titrace

Použité roztoky

- standardizovaný odměrný roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a titračním faktorem $f = 1,0500$

Postup stanovení

Bylo naváženo asi 0,4 g vzorku přesně. Navážka byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 100 ml a po přidání jedné pecky NaOH (přibližně 0,3 g) byla doplněna po rysku. Do kádinky bylo napipetováno 10,00 ml roztoku vzorku, ten byl doplněn destilovanou vodou tak, aby stříbrná i merkurosulfátová elektroda byly po zapojení dostatečně ponořené. K měření potenciálu stříbrné elektrody byl použit pH metr Jenway 3305. Roztok byl postupně titrován 0,5 ml přídatky odměrného roztoku dusičnanu stříbrného do celkového přidaného objemu 10 ml. Při počátečním nulovém a po každém dalším přídatku titračního činidla byly zaznamenávány hodnoty potenciálu indikační elektrody. Ze zaznamenaných hodnot byla sestavena titrační křivka jako závislost potenciálu titrovaného roztoku na objemu titračního činidla v roztoku.

Vyhodnocení

Na vynesené titrační křivce byl zjištěn bod ekvivalence v podobě inflexního bodu křivky a od něj byla následně odečtena spotřeba odměrného roztoku dusičnanu stříbrného. Výpočet obsahu sulfidu sodného ve vzorku se provedl podle vzorce

$$w(\%) = \frac{1}{2} \cdot \frac{c(\text{AgNO}_3) f(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) M(\text{Na}_2\text{S})}{m(\text{vzorek})} \cdot 10 \quad (2.1)$$

kde $w(\%)$ je obsah sulfidu sodného v analyzovaném vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech, $c(\text{AgNO}_3)$ je koncentrace odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [mol dm^{-3}], $f(\text{AgNO}_3)$ je titrační faktor odměrného roztoku dusičnanu stříbrného, $V(\text{AgNO}_3)$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [dm^3], $M(\text{Na}_2\text{S})$ je molární hmotnost sulfidu sodného [$78,045 \text{ g mol}^{-1}$] a $m(\text{vzorek})$ je navážka vzorku sulfidu sodného k analýze [g].

2.3.2 Jodometrická titrace

Použité roztoky

- 1,5% roztok chloridu kademnatého připravený rozpuštěním 1,5 g CdCl_2 ve 100 ml destilované vody

- kyselina chlorovodíková zředěná 1:2
- standardizovaný odměrný roztok jodu o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ a titračním faktoru $f = 1,0290$
- standardizovaný odměrný roztok thiosíranu sodného o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ a titračním faktoru $f = 0,9900$

Postup stanovení

Bylo naváženo asi 0,25 g vzorku I přesně a asi 0,2 g vzorku II přesně. Navážky byly kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 100 ml a po přidání pecky NaOH (přibližně 0,3 g) byly baňky doplněny po rysku destilovanou vodou. Vždy k 10,00 ml roztoku vzorku bylo přidáno 10,00 ml roztoku chloridu kademnatého a vzniklá sraženina byla odfiltrována přes filtrační papír. Odfiltrovaná sraženina řádně promytá destilovanou vodou byla i s filtračním papírem vložena do jodometrické baňky se zábrusem, k ní bylo přidáno 10,00 ml kyseliny chlorovodíkové a vzápětí 10,00 ml odměrného roztoku jodu ke vzorku I; ke vzorku II bylo přidáváno jen 7,50 ml odměrného roztoku jodu. Zazátkovaná baňka s pečlivě promíchaným obsahem byla ponechána pět minut v temnu. Nezreagované množství jodu bylo následně stanoveno zpětnou titrací odměrným roztokem thiosíranu sodného. Po dosažení slabě žlutého zabarvení bylo k titrovanému roztoku přidáno 5 ml škrobu a titrovalo se až do úplného a nenávratného odbarvení roztoku.

Vyhodnocení

Výpočet obsahu sulfidu sodného ve vzorku se provedl podle vzorce

$$w(\%) = \frac{[c(I_2)f(I_2)V(I_2) - \frac{1}{2}c(S_2O_3^{2-})f(S_2O_3^{2-})V(S_2O_3^{2-})]M(Na_2S)}{m(\text{vzorek})} \cdot 10 \quad (2.2)$$

kde $w(\%)$ je obsah sulfidu sodného v analyzovaném vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech, $c(I_2)$ je koncentrace odměrného roztoku jodu [mol dm^{-3}], $f(I_2)$ je titrační faktor odměrného roztoku jodu, $V(I_2)$ je objem přidaného odměrného roztoku jodu [dm^3], $c(S_2O_3^{2-})$ je koncentrace odměrného roztoku thiosíranu

$[\text{mol dm}^{-3}]$ s titračním faktorem $f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, $V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$ je objem odměrného roztoku thiosíranu spotřebovaného na titraci přebytku jodu $[\text{dm}^3]$, $M(\text{Na}_2\text{S})$ je molární hmotnost sulfidu sodného $[78,045 \text{ g mol}^{-1}]$ a $m(\text{vzorek})$ je navážka vzorku sulfidu sodného k analýze $[\text{g}]$.

2.3.3 Titrace hexakynoželezitanem draselným

Použité roztoky

- odměrný roztok hexakynoželezitanu draselného o koncentraci $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ a $f = 1,0000$ byl připraven navážením $1,64622 \text{ g K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a jeho rozpuštěním ve vodě v odměrné baňce o objemu 100 ml
- Schwarzenbachův pufr o $\text{pH} = 9,4$
- indikátor byl připraven smísením $2 \text{ ml } 0,01 \text{ M}$ roztoku síranu železnatého, 9 ml nasyceného ethanolického roztoku dimethylglyoximu a $1 \text{ ml } 25\%$ hydroxidu amonného

Postup stanovení

Bylo naváženo asi $0,2 \text{ g}$ vzorku I přesně a $0,4 \text{ g}$ vzorku II přesně. Navážky byly kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 50 ml a po přidání pecky NaOH (přibližně $0,3 \text{ g}$) byly baňky doplněny po rysku destilovanou vodou. Do Erlenmeyerovy baňky bylo odměřeno 20 ml Schwarzenbachova pufru, k němu se přidalo pár kapek roztoku indikátoru. Po asi pěti minutách probublávání argonem bylo do roztoku přidáno $10,00 \text{ ml}$ roztoku vzorku, což vedlo k jeho zružovění. Roztok byl ihned titrován hexakynoželezitanem až do nevratné barevné změny na mléčně nažloutlou.

Vyhodnocení

Výpočet obsahu sulfidu sodného ve vzorku se provedl podle vzorce

$$w(\%) = \frac{1}{2} \cdot \frac{c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])f(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])M(\text{Na}_2\text{S})}{m(\text{vzorek})} \cdot 5 \quad (2.3)$$

kde $c(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ je koncentrace odměrného roztoku hexakyanoželezitanu draselného $[\text{mol dm}^{-3}]$ o příslušném titračním faktoru $f(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$, $V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ je objem odměrného roztoku hexakyanoželezitanu spotřebovaného na titraci analyzovaného roztoku $[\text{dm}^3]$, $M(\text{Na}_2\text{S})$ je molární hmotnost sulfidu sodného $[\text{g mol}^{-1}]$ a $m(\text{vzorek})$ je navážka vzorku sulfidu sodného k analýze $[\text{g}]$.

2.3.4 Statistické zpracování získaných výsledků

Naměřená data byla zpracována běžnými statistickými postupy [20]. Odlehlost výsledků jednotlivých měření byla zjištěna Deanovým-Dixonovým testem. Výsledek stanovení příslušnou metodou je vždy uveden jako medián s rozpětím a relativní směrodatnou odchylkou mediánu.

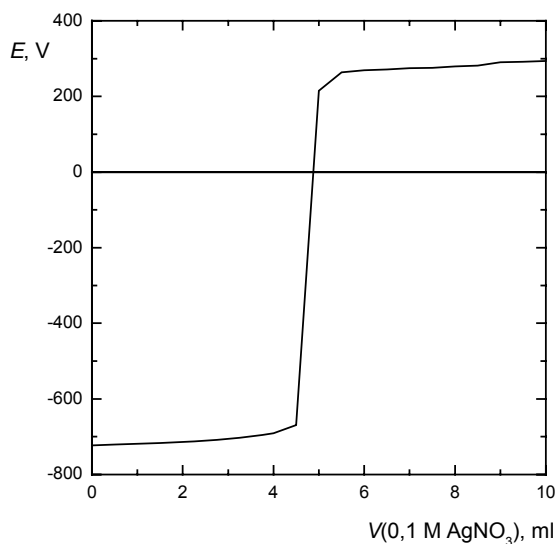
Výpočty byly realizovány pomocí softwarových programů Microcal Origin 6.0 (Microcal Software, USA) a Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, USA).

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 ARGENTOMETRICKÉ STANOVENÍ

Pro vzorek I byla provedena dvě stanovení, pro vzorek II byla provedena stanovení tři. Z naměřených dat každého stanovení byla sestavena titrační křivka a z její derivace odečtena spotřeba titračního činidla (příklad titrační křivky je uveden na obr. 3.1).

Odečtené objemy odměrného roztoku dusičnanu stříbrného spotřebovaného při jednotlivých stanoveních a vypočítaný obsah sulfidu sodného v příslušném vzorku o uvedené navážce jsou uvedeny v tabulkách 3.1 a 3.2. Argentometrickou titrací byl obsah sulfidu sodného ve vzorku I stanoven na $49,98 \pm 0,64 \%$ ($s_r = 0,18 \%$), ve vzorku II na $13,20 \pm 1,31 \%$ ($s_r = 4,52 \%$).



Obr. 3.1 Potenciometrická titrační křivka ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}$ vs. merkurosulfátová elektroda) titrace sulfidových aniontů ve vzorku I odměrným roztokem dusičnanu stříbrného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tab. 3.1 Výsledky argentometrického stanovení sulfidu sodného ve vzorku I o navážce 0,38981 g, kde $V(\text{AgNO}_3)$ je odečtený objem spotřebovaného odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného ve vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

stanovení	$V(\text{AgNO}_3)$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	4,76	50,03
2	4,75	49,93

Tab. 3.2 Výsledky argentometrického stanovení sulfidu sodného ve vzorku II o navážce 0,40056 g, kde $V(\text{AgNO}_3)$ je odečtený objem spotřebovaného odměrného roztoku dusičnanu stříbrného [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného ve vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

stanovení	$V(\text{AgNO}_3)$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	1,29	13,20
2	1,25	12,79
3	1,35	13,80

3.2 JODOMETRICKÉ STANOVENÍ

Pro oba vzorky byla provedena tři paralelní jodometrická stanovení. Objemy spotřebovaného odměrného roztoku thiosíranu sodného a vypočtený obsah sulfidu sodného ve vzorku o udané navážce jsou uvedeny v tabulkách 3.3 a 3.4.

Jodometrickou titrací byl obsah sulfidu sodného ve vzorku I stanoven na $45,63 \pm 4,42 \%$ ($s_r = 4,52 \%$), ve vzorku II na $2,91 \pm 0,51 \%$ ($s_r = 7,92 \%$).

Tab. 3.3 Výsledky jodometrického stanovení obsahu sulfidu sodného ve vzorku I o navážce 0,27250 g, kde $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku thiosíranu [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného ve vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

stanovení	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	13,97	48,33
2	14,45	44,93
3	14,35	45,63

Tab. 3.4 Výsledky jodometrického stanovení obsahu sulfidu sodného ve vzorku II o navážce 0,19993 g, kde $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku thiosíranu [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného v analyzovaném vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

stanovení	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	15,29	2,91
2	15,30	2,81
3	15,26	3,20

3.3 STANOVENÍ TITRACÍ HEXAKYANOŽELEZITANEM DRASELNÝM

Pro oba vzorky byla provedena tři paralelní stanovení titrací odměrným roztokem hexakyanoželezitanu draselného. Objemy spotřebovaného titračního činidla a z nich vypočítané obsahy sulfidu sodného ve vzorku o udané navážce jsou uvedeny v tabulkách 3.5 a 3.6.

Titrací odměrným roztokem hexakyanoželezitanu draselného byl stanoven obsah sulfidu sodného ve vzorku I na $49,50 \pm 0,98 \%$ ($s_r = 0,90 \%$) a ve vzorku II na $23,23 \pm 0,20 \%$ ($s_r = 0,38 \%$).

Tab. 3.5 Výsledky stanovení obsahu sulfidu sodného ve vzorku I o navážce $m(\text{vzorek}) = 0,19513 \text{ g}$, kde $V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku hexakyanoželezitanu draselného [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného ve vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

stanovení	$V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	9,90	49,50
2	9,80	49,00
3	9,95	49,75

Tab. 3.6 Výsledky stanovení obsahu sulfidu sodného ve vzorku II o navážce $0,65300 \text{ g}$, kde $V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ je objem spotřebovaného odměrného roztoku hexakyanoželezitanu draselného [ml] a $w(\text{Na}_2\text{S})$ je vypočítaný obsah sulfidu sodného ve vzorku vyjádřený v hmotnostních procentech.

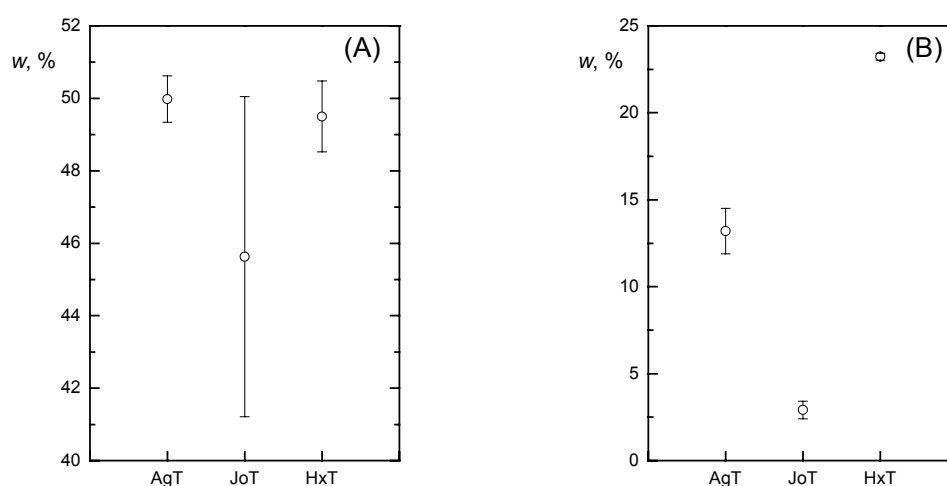
stanovení	$V(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])$ ml	$w(\text{Na}_2\text{S})$ %
1	15,55	23,23
2	15,50	23,16
3	15,60	23,31

3.4 DISKUSE

Hlavními kritérii při výběru vyhodnocených metod byla finanční nenáročnost, jednoduchost v provedení metody a snadná dostupnost potřebných chemikálií a vybavení.

Kromě metod, jejichž výsledky jsou uvedeny výše, bylo v rámci této práce otestováno více metod stanovení sulfidových aniontů, které však neposkytovaly reprodukovatelné výsledky; a proto zde nejsou podrobně uvedeny. Takto například stanovení sulfidových aniontů pomocí manganometrické titrace poskytovalo falešně nižší výsledky. Kolthoff [14] uvádí, že reakce (1.21) probíhá v alkalickém prostředí stechiometricky a stanovení je možné, ve skutečnosti se ale manganistan v alkalickém prostředí redukuje na manganan. Ten po okyselení poskytuje oxid manganičitý a manganistan v nestálém poměru. Takto vznikající manganistan dále reaguje podle rovnice (1.22) a stanovení ruší. Problémové bylo i spektrometrické stanovení. I přes dodržení doporučené teploty pro správné vybarvení roztoku byla doporučená doba čekání nedostatečná. Roztok byl navíc kyselý a tím z něj po celou dobu čekání a následného měření sulfan unikal. To byl pravděpodobný důvod, proč po třiceti minutách vybarvování roztoku se vzorkem II bylo množství vzniklé methylenové modři prakticky nulové.

Porovnání přesnosti výsledků tří použitých titračních metod stanovení, založené na grafickém zobrazení mediánu i s rozpětím, je uvedeno na obrázku 3.2. Při stanovení sulfidu sodného ve vzorku II poskytlo nejpresnější výsledky argentometrické stanovení. Jodometrické stanovení bylo nejen nejméně přesné, ale navíc poskytlo nižší výsledky než ostatní dvě metody. Tato chyba byla pravděpodobně způsobena okyselením roztoku těsně před titrací, což podpořilo unikání sulfidových iontů z roztoku v podobě plynného sulfanu. Sulfan z roztoku vzorku II unikal v mnohem větší míře, než-li tomu bylo u roztoku vzorku I o srovnatelné koncentraci. Další problém spočívá ve velké nehomogenitě vzorku II. Při navážkách o srovnatelné hmotnosti tak mohou vznikat rozdílně koncentrované roztoky, což může být příčinou rozdílných výsledků obsahu sulfidových aniontů ve vzorku.



Obr. 3.2 Porovnání přesnosti stanovení obsahu sulfidu sodného argentometrií (AgT), jodometrií (JoT) a titrací hexakynoželezitanem draselným (HxT) v (A) vzorku I a (B) vzorku II.

Finanční náročnost byla hodnocena jako finanční obnos potřebný k jednomu stanovení, aniž by do něj byly zahrnuty pořizovací ceny instrumentálního vybavení. Náklady na chemikálie byly vyhodnoceny podle ceníků dodavatelů chemikálií [21]. Časová náročnost každé z metod byla vypočítána jako průměrná doba, potřebná k jednomu stanovení. Je to doba, která uplyne od navážení vzorku do ukončení titrace, do níž se nezahrnuje čas potřebný k přípravě a standardizaci odměrných roztoků či k přípravě roztoků pomocných. Jako finančně i časově nejvýhodnější se ukázala být titrace hexakynoželezitanem. Nejvyšší finanční náklady i časová náročnost jodometrického stanovení jsou způsobeny nutností vysrážet ještě před vlastní titrací sulfidové anionty chloridem kademnatým, který je v porovnání s ostatními použitými chemikáliemi dražší. A protože se titruje sraženina, nutná filtrace rapidně prodlužuje trvání analýzy a zvyšuje finanční náklady.

Tab. 3.7 Vyhodnocení finanční a časové náročnosti vybraných metod

metoda stanovení	finanční náročnost	časová náročnost
	Kč	min
argentometrie	1,00	25
jodometrie	3,00	40
titrace hexakynoželezitanem	0,50	15

4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byl výběr vhodných metod stanovení sulfidových aniontů, otestování těchto metod a jejich kritické porovnání z hlediska přesnosti, finanční a časové náročnosti.

Byly vybrány tři metody stanovení sulfidových iontů: argentometrická titrace, jodometrická titrace a titrace odměrným roztokem hexakynoželezitanu draselného. Vzorek I a vzorek II vykazovaly jiné výsledky srovnání přesnosti metod. Při stanovení sulfidů ve vzorku I poskytovala nejpresnější výsledky argentometrická titrace, nejméně přesné bylo jodometrické stanovení, což bylo pravděpodobně způsobeno postupným unikáním sulfanu z okyseleného roztoku. Při stanovení sulfidů ve vzorku II poskytovala nejpresnější výsledky titrace hexakynoželezitanem, nejméně přesné pak argentometrie. Finančně nejvýhodnější bylo stanovení pomocí titrace hexakynoželezitanem, nejdražší pak bylo stanovení jodometrické. Z časového hlediska byla nejrychlejší metodou titrace hexakynoželezitanem draselným, časově nejnáročnější pak jodometrická titrace značně zpomalená kvůli nutné filtraci.

Literatura

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): *Public Health Statement, Hydrogen Sulfide, CASN [7783-06-4]*. Dostupné z URL: <<http://www.atsdr.cdc.gov/tox-profiles/phs114.html>> [cit. 21.5.2010]
- [2] Carson, P. A.; Mumford, C. J.: *Hazardous Chemical Handbook*. 2. ed. Oxford, Elsevier 1994, p. 287.
- [3] Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.: *Chemie prvků*. Díl II. Praha, Informatorium 1993.
- [4] *Encyclopedia of Toxicology*. 2. ed. Wexler, P. (ed.). Elsevier 2005, p. 545–551.
- [5] Patnayk, P.: *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York, McGraw-Hill 2003, p. 380.
- [6] Banfalvi, G.: Removal of insoluble heavy metal sulfides from water. *Chemosphere* **63**, 1231–1234 (2006).
- [7] *Inorganic Chemistry*. Holleman, A.F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. (edits.). London, Academic Press 2001, p. 520.
- [8] Güler, H.; Kurtulus, F.; Kadan, I.; Morkan, A.; Akin, S.: The synthesis of sodium sulfide pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, through a solid-gas reaction of sulfidizing gas mixture with sodium carbonate, Na_2CO_3 . *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **181**, 1371–1379 (2006).
- [9] *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 15. ed. Lewis, R. J., Sr.(ed.) New Jersey, Wiley 2007, p. 1157–1158.
- [10] Jamshidi, E.; Ebrahim H.: A new clean process for barium carbonate preparation by barite reduction with methane. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **47**, 1567–1577 (2008).
- [11] US Pat 6582675 Alig, A.: *Method for the preparation of anhydrous sodium sulfide*.
- [12] Courtois C.: Preparation of anhydrous sodium sulfide. *Comptes Rendus Chimie* **207**, 1220–1221 (1938). *CA* **33**:10878.
- [13] *Encyclopedia of Analytical Science. Vol. VIII*. Townshend, A. (ed.). London, Academic Press 1995, p. 4831–4833.
- [14] Kolthoff, I. M.; Belcher, R.: *Volumetric Analysis. Vol. III*. New York, Interscience Publishers 1957.
- [15] Bermejo, F.; Margalet, A.: Titration of sulfide with disodium ethylenediaminetetraacetate and bis[[carboxymethyl]amino]methyl]dichlorofluorescein as metal fluorochromic indicator. *Informacion de Quimica Analitica* **19**, 171–172 (1965). *CA* **65**:197.

- [16] Balabanoff, L.; Soto L.: Rapid determination of hydrogen sulfide using EDTA. *Chimie Analytique* **46**, 90–92 (1964). *CA* **60**:64581.
- [17] *Dean's Analytical Chemistry Handbook*. 2.ed. New York, McGraw-Hill, section 21.24.
- [18] Liu, C.H.; Shen, S.: Argentometric titration of sulfide in alkaline solutions. *Analytical Chemistry* **36**, 1652–1653 (1954).
- [19] Pierce, D.; Applebee M.; Glacher C.; Bessie J.: Low parts per billion determination of sulfide by coulometric argentometry. *Environmental Science & Technology* **32**, 1734–1737 (1998).
- [20] Miller, J. N.; Miller J. C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th ed. Harlow, Pearson Education 2005.
- [21] <<http://www.lach-ner.com/>>; <<http://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>>; <<http://www.thermofisher.cz/>> (cit. 24.5.2010)